

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003229

International filing date: 21 February 2005 (21.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-045099
Filing date: 20 February 2004 (20.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 0 日
Date of Application:

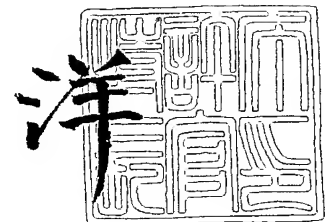
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 5 0 9 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 5 0 9 9]

出 願 人 日 本 重 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PH16033
【提出日】 平成16年 2月20日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C22C 23/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日
 本重化学工業小国事業所MHセンター内
 【氏名】 大澤 雅人
【発明者】
 【住所又は居所】 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日
 本重化学工業小国事業所MHセンター内
 【氏名】 工藤 勝幸
【発明者】
 【住所又は居所】 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日
 本重化学工業小国事業所MHセンター内
 【氏名】 前田 章仁
【発明者】
 【住所又は居所】 山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二重2ノ232番地 日
 本重化学工業小国事業所MHセンター内
 【氏名】 高橋 誠司
【特許出願人】
 【識別番号】 000231372
 【氏名又は名称】 日本重化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100080687
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小川 順三
 【電話番号】 03-3561-2211
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077126
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中村 盛夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011947
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

Mg-REM-Ni系水素吸蔵合金製造に当り、まず希土類元素原料およびニッケル原料を溶解炉にて溶解することによりREM-Ni合金溶湯を得る工程、次いで、その合金溶湯中にマグネシウム原料を添加したのち、その溶解炉内を所定の圧力に保持することによりMg-REM-Ni合金溶湯を得る工程、次いで、前記合金溶湯を所定の冷却速度で冷却して凝固させる工程、を経ることを特徴とするMg-REM-Ni系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 2】

マグネシウム原料添加時のREM-Ni合金溶湯の温度を、1300～1400℃とすることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

マグネシウム原料添加後の溶解炉内圧力を、500Torr以下に維持することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

Mg-REM-Ni合金溶湯を冷却凝固させる際の冷却速度を、50～500℃/秒とすることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】Mg-REM-Ni系水素吸蔵合金の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、目標組成のMg-REM-Ni系水素吸蔵合金を正確かつ効率的に製造するための方法についての提案である。

【背景技術】

【0002】

水素吸蔵合金は、水素を安全かつ容易に吸蔵できる特性を有することから、新しいエネルギー変換材料およびエネルギー貯蔵材料として注目され、以下に示すように、様々な分野において、機能性新素材の1つとして、とくにその応用技術の開発が進められている。

- (1) 水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、
- (2) 熱-機械エネルギーの変換、
- (3) 水素の分離・精製、
- (4) 水素同位体の分離、
- (5) 水素を活性物質とする電池、
- (6) 合成化学における触媒、
- (7) 温度センサ。

このように、水素吸蔵合金は、機械的、物理的、化学的に様々な応用の可能性を秘めているため、将来の新規産業におけるキー材料の1つとして非常に重要な材料である。

【0003】

なかでも、水素吸蔵合金を負極材料に使用したニッケル水素二次電池は、次世代民生用電池として注目され、研究開発が活発に行われている。その理由は、該ニッケル水素二次電池が、(a) 高容量であること、(b) 過充電や過放電に対して強いこと、(c) 高率充・放電が可能であること、(d) クリーンであること、(e) ニッケルカドミウム電池と互換性があること、等の特長を有するためである。

【0004】

ここで、水素吸蔵合金水素とは、水素と安定な化合物を形成し得る金属または合金のことであり、Pd、Ti、Zr、V、希土類金属元素（以下、単に「REM」という）、アルカリ土類元素などの単体型のものと、これらの金属元素と他の金属元素とが合金を形成した合金型のものがある。

【0005】

このうち、合金型のものは、(i) 金属-水素間の結合力を適度に弱めて、水素の吸蔵反応だけでなく、離脱反応も比較的容易に行えること、(ii) 反応に必要な平衡水素圧（プラトー圧）の大きさ、平衡領域（プラトー領域）の広さ、水素を吸蔵する過程での平衡圧の変化（平坦性）など、吸蔵・放出反応が改善されること、(iii) 化学的、物理的安定性が高いことなどの特徴を有する。なお、合金型の水素吸蔵合金としては、希土類系（LaNi₅、MmNi₅ など）、ラーベス系（ZrV₂、ZrMn₂ など）、チタン系（TiNi、TiFe など）、Mg系（Mg₂Ni、MgNi₂ など）およびMg-REM-Ni系の合金が知られている。

【0006】

なかでも、上記合金型水素吸蔵合金については、電池用電極材として、LaNi₅ もしくはMmNi₅ などの希土類系水素吸蔵合金が使用されている。しかし、従来の希土類系水素吸蔵合金は、その放電容量が、既に理論容量の80%を超えたものであり、高容量化に限界があるというのが現状である。こうした中、特許文献1では、更なる高容量化に有効な水素吸蔵合金として、Mg-REM-Ni系のものが注目されており、今後その需要が伸びていくことが予想されている。

【特許文献1】特開平11-323469号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来のMg-REM-Ni系合金は、マグネシウム原料と希土類元素原料とニッケル原料の混合物を、溶解炉で同時に装入して溶解するという方法で製造されていた。

しかし、希土類元素であるLaとNiの融点がそれぞれ921℃、1450℃であるのに対し、Mgの融点は650℃で、またその沸点は1090℃と極端に低い。従って、Mg、REMおよびNiの三者を一緒に溶解炉で溶解しようとする、どうしても融点の低いMgが初めに溶解して溶解炉（坩堝）の底部に沈降すると同時に、さらに高温に加熱されるとNiの溶解の前に蒸発してしまうという問題があった。すなわち、均質な合金の溶湯ができないだけでなく、Mgが蒸発してしまうため、目標とする組成の合金にするのに必要なMg量を確保できなくなるという問題があった。

【0008】

従来、このような問題点を解決するため、蒸発損失分に相当する量のMgを予め配合しておくという方法が考えられたが、蒸発損失するMgの量は溶解条件によって変動し、所定の組成を有する合金を確実に得ることはできず、根本的な解決には到っていないのが実情である。

【0009】

本発明の目的は、良好な結晶性を有する目標組成のMg-REM-Ni系水素吸蔵合金を、効率的かつ正確に製造する方法を提案することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上述の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、以下に述べる3つの工程を経て製造することが有利であるとの結論を得て、本発明を完成させた。即ち、本発明は、Mg-REM-Ni系水素吸蔵合金製造に当り、

まず蒸気圧の低い希土類元素原料およびニッケル原料を、溶解炉にて溶解することによりREM-Ni合金溶湯を得る工程、

次いで、その合金溶湯中に、マグネシウム原料を添加したのち、その溶解炉内を所定の圧力に保持することによりMg-REM-Ni合金溶湯を得る工程、

次いで、その前記合金溶湯を所定の冷却速度で冷却凝固する工程、

を経ることを特徴とするMg-REM-Ni系水素吸蔵合金の製造方法を提案する。

【0011】

なお、上記製造方法においては、また、マグネシウム原料添加時のREM-Ni合金溶湯の温度を1300～1400℃とすること、マグネシウム原料添加後の溶解炉内圧力を500 Torr以下に維持すること、Mg-REM-Ni合金溶湯を冷却凝固させる際の冷却速度を50～500℃/秒とすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、良好な結晶性を有するMg-REM-Ni系水素吸蔵合金を、少なくともほぼ目標組成どおりに正確かつ効率的に製造することができる。とくに、本発明によれば、マグネシウムの蒸発損失を補填するために、マグネシウム原料を追加装入するような煩雑な工程を必要とすることなしに、目標どおりのMg含有量に正確に制御することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の製造方法で得られるMg-REM-Ni系水素吸蔵合金とは、Mg、REMおよびNiを主要成分とするものである。なお、REMとしては、Laの他、LaCe、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er、Ybなどを用いることができる。また、該合金には、該主要成分の他さらに、合金化が可能な金属を含有していてもよい。例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、コバルト、マンガン、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、シリコン、錫、ジルコニウムなどの中から選ばれる少なくとも一種以上の元素を用いることができる。

【0014】

本発明のMg-REM-Ni系水素吸蔵合金は、以下に示す第一工程、第二工程および第三工程の3工程を経て製造される。

第一工程においては、まず、希土類元素原料およびニッケル原料を、高周波誘導溶解炉、真空溶解炉等の溶解炉内（坩堝）に装入する。なお、この時、ニッケル原料については、一度に全部を装入せず、既に装入した希土類元素原料とニッケル原料を溶解した後、残りのニッケル原料を順次追加装入するようにしてもよい。

【0015】

その他の合金化可能金属を用いる場合は、該金属の中で沸点などの性状が、Mgに近いもの、例えばカルシウム、ストロンチウムやバリウムなどの蒸気圧が高い元素の場合は、マグネシウム原料とともに溶解炉内（坩堝）に装入することが好ましく、一方、沸点などの性状が、Mgよりも希土類元素やニッケルに近いもの、例えばコバルトやアルミニウムなどの高沸点元素の場合は、希土類元素やニッケル原料とともに溶解炉内（坩堝）に装入することが好ましい。

【0016】

なお、この第一工程においては、溶解炉内を真空排気した後、アルゴンガスなどの不活性ガスを導入して、その炉内の圧力を200～300 Torr程度とすることが好ましい。その理由は、減圧下で不純物ガス成分を十分に除去し、かつ突沸を防ぐためである。

【0017】

溶解炉内に装入された原料を、誘導加熱することにより溶解され、REM-Ni合金溶湯となる。なお、この装入において、ニッケル原料の全てを溶解炉内に一度に装入しない場合は、既に装入した希土類元素原料とニッケル原料を溶解した後、追加装入したニッケル原料を溶解する。この際、溶解炉内に装入した原料は、1400℃以上で加熱するのが好ましい。その理由は、1400℃未満だと、溶解炉内に装入した原料を均質な合金溶湯とすることができないからである。ただし、1550℃を超えると、坩堝の寿命を縮めてしまうことになる。

【0018】

次に、第二工程においては、マグネシウム原料が、第一工程で得られる溶解炉内のREM-Ni合金溶湯に対し、所定の組成比になるように添加される。このとき、マグネシウム原料は、REM-Ni合金溶湯の温度が十分に高いため、直ちに溶解する。

【0019】

このマグネシウム原料を添加するときは、溶解炉内の温度を1300～1400℃とすることが好ましい。その理由は、1300℃未満では、REM-Ni系合金の凝固が始まってしまふからであり、一方、1400℃超では、Mgの蒸発損失が増大してしまうからである。なお、溶解炉内の温度を1320～1370℃とすることがより好ましい。その理由は、マグネシウム原料の棚吊りを防ぎMgの蒸発損失を抑えることができるからである。

【0020】

ここで、本発明においては、マグネシウム原料を添加した後、溶湯温度を上記の温度範囲に保持することが必要である。しかしながら、Mg添加後の炉内は、Mgの蒸気が充満しており、熱電対等を溶湯に挿入し目視にて溶湯温度を確認することが非常に困難である。そこで、本発明においては、溶解炉内の温度を上記の温度範囲に保持するために、以下のような方法、すなわち溶解炉内の圧力を制御することによって、実質的に上記の温度範囲に維持するようにした。

【0021】

なお、図1は、溶解炉内の圧力と溶湯温度との関係を示すグラフである。すなわち、溶湯温度を上記範囲に制御するには、溶解炉の出力負荷により炉内圧力を制御すれば自ずから溶解雰囲気温度は上記の範囲に制御することができ、それはマグネシウムの正確な組成を制御することになる。ここで、上記温度範囲に対応する炉内圧力は、図1から明らかなように400～500 Torrとなる。

【0022】

最後に、第三工程において、第二工程で得られたMg-REM-Ni合金溶湯は、冷却凝固され

る。この冷却凝固は、水冷定盤上で行うのが好ましい。この冷却は、50～500℃/秒の冷却速度で冷却し凝固させるのが好ましい。その理由は、50℃/秒未満では、合金成分の偏析が生じてしまい、水素吸蔵特性が十分に発揮されないことがあるからであり、一方、500℃/秒超では、合金の結晶構造が乱れてしまい、良好な水素吸蔵特性が発揮されないことがあるからである。なお、合金の成分偏析を防止し、水素吸蔵特性を発揮させるために、冷却速度は100～300℃/秒の範囲とすることがより好ましい。

【実施例】

【0023】

(実施例1)

La (純度99.9%)、Mg (純度99.9%) およびNi (純度99.9%) を、合計12kg用意した。まず、LaとNiの全量を高周波誘導溶解炉内(坩堝)に装入し、この炉内を0.1Torrにまで排気し、Arガスを260Torrになるまで導入した。その後、加熱を開始し、溶解炉内のLaとNiを溶解した。その後、溶解炉内の温度が1450℃に達するまで加熱した後、一旦負荷を減じて溶湯温度を1350℃まで冷却した。次いで、溶湯温度が1350℃であることを確認した後、Mgの全量を溶解炉内(坩堝)の合金溶湯に添加し、炉内圧力を監視することにより、溶湯温度を1350℃に維持し、10分間溶解作業を継続した。その後、得られた合金溶湯を、水冷定盤上にて冷却速度150℃/秒の条件で冷却凝固させた。以上の合金作製を3度行い、ICP発光分析にて組成を求めた。結果を表1に示す。なお、目標とする合金組成は、La:0.7,Mg:0.3,Ni:3.3に対して、本発明の実施例では高い精度でこの目標合金組成に近いものが得られた(Mg組成比±5%以内)。

【0024】

(比較例1)

実施例1と全く同様に配合したLa、MgおよびNiを、合計12kg用意した。そして、この全量を高周波誘導溶解炉内(坩堝)に装入し、この炉内を0.1Torrにまで排気し、Arガスを260Torrになるまで導入した。その後、約60分間誘導加熱を行い、溶湯温度が1350℃に達した時点で、得られた合金溶湯を水冷定盤上にて冷却凝固させた。以上の合金作製を3度行い、ICP発光分析にて組成を求めた。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

質量%

| | Mg-希土類元素-Ni系水素吸蔵合金の組成 | | | |
|------|-----------------------|-------------|--------------|----|
| | La | Mg | Ni | Co |
| 目標 | 32.61(0.7) | 2.45(0.3) | 64.94(3.3) | - |
| 実施例1 | 32.54(0.697) | 2.47(0.303) | 64.99(3.297) | - |
| | 32.64(0.702) | 2.42(0.298) | 64.94(3.308) | - |
| | 32.69(0.701) | 2.44(0.299) | 64.87(3.292) | - |
| 比較例1 | 33.02(0.781) | 1.62(0.219) | 65.36(3.659) | - |
| | 33.29(0.832) | 1.18(0.168) | 65.53(3.874) | - |
| | 32.87(0.749) | 1.93(0.251) | 65.20(3.515) | - |

*括弧内数値は、組成比である。

【0026】

(実施例2)

La (純度99.9%)、Mg₂Ni (純度99.9%)、Ni (純度99.9%) およびCo (純度99.9%) を、合計12kg用意した。まず、La、NiとCoの全量

を、高周波誘導溶解炉内（坩堝）に装入し、その炉内を0.1 Torrにまで排気し、Arガスを260 Torrになるまで導入した。その後、加熱を開始し、溶解炉内の原料を溶解した。溶解炉内の温度が1450℃に達するまで加熱した後、一旦負荷を減じて溶湯温度を1350℃まで冷却した。次いで、溶湯温度が1350℃であることを確認した後、Mg₂Niの全量を溶解炉内（坩堝）の合金溶湯に添加し、炉内圧力を監視することにより、溶湯温度を所定の値（1350℃）に維持し、10分間溶解作業を継続した。その後、得られた合金溶湯を水冷定盤上に冷却速度150℃/秒の条件で冷却凝固させた。以上の合金作製を3度行い、ICP発光分析にて組成を求めた。結果を表2に示す。なお、目標合金組成は、La：0.7, Mg：0.3, Ni：2.8, Co：0.5であるのに対し、本発明に適合する実施例の場合、高い精度で前記目標組成（Mg組成比±5%以内）に近い合金を製造することができた。

【0027】

（比較例2）

実施例2と全く同様に配合したLa、Mg₂NiおよびNiを、合計12kg用意した。そして、この全量を高周波誘導溶解炉内（坩堝）に装入し、その炉内を0.1 Torrにまで排気し、Arガスを260 Torrになるまで導入した。その後、加熱を開始し、溶解炉内の原料を溶解し、溶解炉内の温度が1450℃に達するまで加熱した。次いで、Mg₂Ni全量を溶解炉内（坩堝）の合金溶湯に添加した。このとき、炉内圧力は約550 Torrにまで上昇したが、10分間溶解作業を継続した。その後、得られた合金溶湯を水冷定盤上にて冷却速度150℃/秒の条件で冷却凝固させた。得られた合金の組成は、IPC発光分析にてその組成を求めた。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

| | Mg-希土類元素-Ni系水素吸蔵合金の組成 | | | |
|------|-----------------------|-------------|--------------|-------------|
| | La | Mg | Ni | Co |
| 目標 | 32.59(0.7) | 2.44(0.3) | 55.09(2.8) | 9.88(0.5) |
| 実施例2 | 32.61(0.701) | 2.43(0.299) | 55.06(2.803) | 9.90(0.502) |
| | 32.53(0.698) | 2.46(0.302) | 55.14(2.801) | 9.87(0.499) |
| | 32.56(0.702) | 2.42(0.298) | 55.16(2.814) | 9.86(0.501) |
| 比較例2 | 33.18(0.814) | 1.33(0.186) | 55.54(3.223) | 9.95(0.575) |

質量%

*括弧内数値は、組成比である。

【0029】

表1および表2からわかるように、本発明の方法によれば、目的とする組成の合金をばらつきなく製造することが可能である。これに対し、比較例の方法では、Mgの蒸発損失が制御できず、目標組成から大きくはずれ、かつ合金組成のばらつきが生じている。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明に関する技術は、次世代民生用電池として注目されるニッケル水素二次電池の負極材料や水素貯蔵用タンク等に利用される材料を正確かつ効率的に製造することが必要とされる分野で利用される。

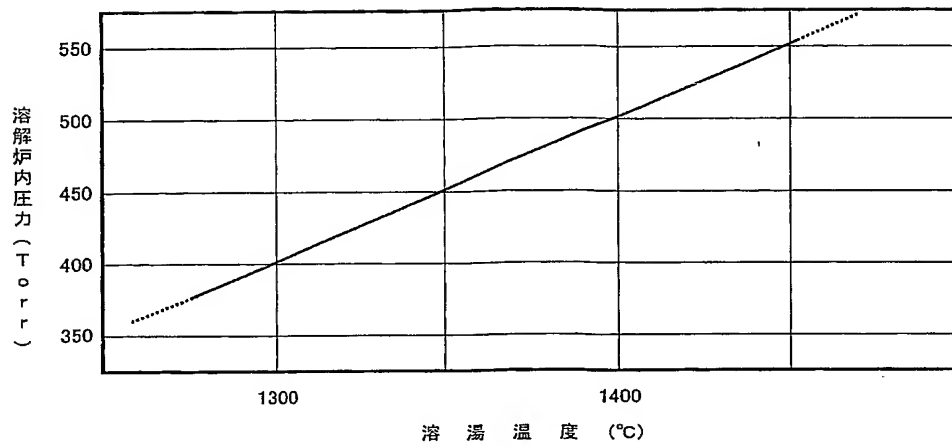
【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】溶解炉内圧力と溶湯温度の関係を示すグラフ。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

工業的な製造が困難であるMg-REM-Ni系水素吸蔵合金を正確かつ効率的に合金化すること。

【解決手段】

Mg-REM-Ni系水素吸蔵合金製造に当り、まず希土類元素原料およびニッケル原料を溶解炉にて溶解することによりREM-Ni合金溶湯を得る工程、次いで、その合金溶湯中にマグネシウム原料を添加したのち、その溶解炉内を所定の圧力に保持することによりMg-REM-Ni合金溶湯を得る工程、次いで、前記合金溶湯を所定の冷却速度で冷却して凝固させる工程、を経ることを特徴とするMg-REM-Ni系水素吸蔵合金の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 5 0 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 1 3 7 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋小網町 8 番 4 号

氏 名

日本重化学工業株式会社